

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680019498.X

[45] 授权公告日 2009年12月2日

[11] 授权公告号 CN 100565968C

[22] 申请日 2006.5.30

[21] 申请号 200680019498.X

[30] 优先权

[32] 2005.6.3 [33] EP [31] 05104861.9

[86] 国际申请 PCT/IB2006/051705 2006.5.30

[87] 国际公布 WO2006/129265 英 2006.12.7

[85] 进入国家阶段日期 2007.12.3

[73] 专利权人 皇家飞利浦电子股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 H·格雷纳

[56] 参考文献

EP1347518A2 2003.9.24

CN1507068A 2004.6.23

US6770054B1 2003.12.30

US2004/0199016A1 2004.10.7

Coupling Efficiency Engancement of Organic Light Emitting Devices with Refractive Microlens Array on High Index Glass Substrate. H. J. Peng et al. SID international symposium digest of technical papers, Vol. 35. 2004

审查员 王海涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 龚海军 谭祐祥

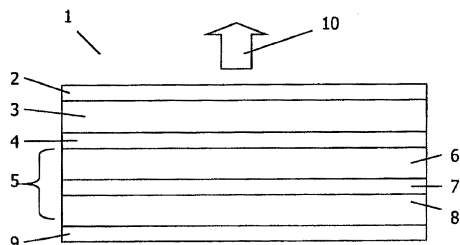
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

有机电致发光光源

[57] 摘要

一种电致发光光源，其包含透明基板(3)、透明电极(4)、反射电极(9)和用于发光的至少一个有机电致发光层(5)，该有机电致发光层(5)布置在该电极(4, 9)之间，其厚度为大于 300nm，优选大于 400nm，尤其优选大于 500nm。



1、一种电致发光光源，其包含透明基板(3)、透明电极(4)、反射电极(9)和用于发光的至少一个有机电致发光层(5)，该有机电致发光层(5)布置在该电极(4,9)之间，其厚度为大于250nm，其中该有机电致发光层(5)至少包含一个空穴传导层(6)和一个电子传导层(8)，其中该电子传导层(8)和该空穴传导层(6)具有折射率 n_E 和 n_L ，其中差值 $|n_E - n_L| \leq 0.1$ 。

2. 如权利要求1所述的电致发光光源，特征在于，该用于发光的有机电致发光层(5)厚度为大于400nm。

3. 如权利要求1所述的电致发光光源，特征在于，该用于发光的有机电致发光层(5)厚度为大于500nm。

4. 如权利要求1-3中任一所述的电致发光光源，特征在于，该电子传导层(8)的厚度大于200nm。

5. 如权利要求1-3中任一所述的电致发光光源，特征在于，该电子传导层(8)的厚度大于250nm。

6. 如权利要求1-3中任一所述的电致发光光源，特征在于，该电子传导层(8)的厚度大于300nm。

7. 如权利要求1-3中任一所述的电致发光光源，特征在于，该空穴传导层(6)的厚度大于90nm。

8. 如权利要求1-3中任一所述的电致发光光源，特征在于，该空穴传导层(6)的厚度大于150nm。

9. 如权利要求1-3中任一所述的电致发光光源，特征在于，该空穴传导层(6)的厚度大于200nm。

10、如前述权利要求1所述的电致发光光源，其特征在于该电子传导层(8)包含n型掺杂物，和/或该空穴传导层(6)包含p型掺杂物以增加导电性。

11. 如前述权利要求10所述的电致发光光源，其特征在于，所述n型掺杂物为金属。

12. 如前述权利要求10所述的电致发光光源，其特征在于，所述p型掺杂物为有机材料。

13、如前述权利要求1-3中任一项所述的电致发光光源，其特征在于，该有机电致发光层(5)具有小于1000nm的层厚度。

14. 如前述权利要求 1-3 中任一项所述的电致发光光源, 其特征在于, 该有机电致发光层 (5) 具有小于 800nm 的层厚度。

15. 如前述权利要求 1-3 中任一项所述的电致发光光源, 其特征在于, 该有机电致发光层 (5) 具有小于 600nm 的层厚度。

16. 如前述权利要求 1 所述的电致发光光源, 其特征在于, 该透明基板 (3) 具有大于 1.6 的折射率。

17. 如前述权利要求 1 所述的电致发光光源, 其特征在于, 该透明基板 (3) 具有大于 1.8 的折射率。

18. 如前述权利要求 1 所述的电致发光光源, 其特征在于该透明基板 (3)、该透明电极 (4) 和该有机电致发光层 (5) 的折射率的差异小于 0.1。

19. 如前述权利要求 1 所述的电致发光光源, 其特征在于该透明基板 (3)、该透明电极 (4) 和该有机电致发光层 (5) 的折射率是相等的。

20. 如前述权利要求 1 所述的电致发光光源, 其特征在于, 该反射电极 (9) 具有大于 90% 的反射率。

21. 如前述权利要求 1 所述的电致发光光源, 其特征在于, 该基板 (3) 具有在与空气的界面处的光提取结构 (2)。

有机电致发光光源

本发明涉及具有有机层以改善光提取 (light extraction) 的电致发光光源。

多种具有有机层的电致发光光源 (OLED) 是公知的, 其包括基板、至少两个电极和布置在该电极之间的有机电致发光层。通过施加工作电压光通常从电致发光层产生, 并且透过透明基板发射。这样的所谓底发射器相应地具有布置在基板和电致发光层之间的透明电极, 通常是阳极, 以及反射第二电极, 通常是阴极。由于基板、阳极和电致发光层的光学属性, 例如折射率, 以及阴极的反射能力, 只能从电致发光光源提取部分产生在具有 50nm 到 150nm 之间的通常层厚的电致发光层中的光。大约 1/3 的光损失在反射电极 (通常是阴极) 而没有发射, 1/3 的光留在有机电致发光层内和 1/3 的光提取到基板。由于额外的光损失在基板和空气的界面处, 在 OLED 中, 通常只有 20% 到 25% 的产生于有机电致发光层中的光从 OLED 中提取出来。

为了增加光提取, 使用了多种不同的方法, 例如基板的特殊表面结构、在透明电极和基板之间的光散射层和/或用于影响光在电致发光层中的发射方向的所谓微腔结构。所有这些用于增加发光效率 (提取光相对于在有机电致发光层中产生的光的数量的百分率) 的公知的方法致力于位于电致发光光源和透明电极之间界面处的光的最大提取。文件 US20050062399A1 公开了位于阳极和基板之间的附加层结构, 用以修饰有机电致发光层产生的光的波形。尽管这些措施能够以其它光的发射方向为代价增加垂直于层表面的发光效率 7/3 倍, 但是公知的方法仅能在全部光传播方向上实现最大增加整体发光效率 1.5 倍。随着最初的发光效率达到 25%, 相应的改进是达到 38%。因此, 多于一半的产生的光仍然不能从电致发光光源中提取并且因此损失发光效率。由于这个原因, 期待进一步增加发光效率。

因此本发明的目的是提供具有改善发光效率的有机电致发光光源。

本目的由电致发光光源获得, 该电致发光光源包含透明基板、透明电极和反射电极, 以及用于发光的至少一个有机电致发光层, 其具有大于 250nm 的厚度, 优选大于 400nm, 尤其优选大于 500nm, 以减少在反射电极处的光损失。

由于与阴极的表面等离子激子(plasmons) (在金属中的导电电极气体的共激发) 耦合, 有机电致发光层中激发态的非辐射跃迁能够通过增加电子和空穴复合区域到阴极之间的距离而最小化, 其相应地引起在反射电极上的光损失的减少。大致上, 复合区域位于有机电致发光层的中部。

在优选的电致发光光源中, 有机电致发光层包含至少一个空穴传导层和一个电子传导层, 电子传导层的厚度大于 200nm, 优选大于 250nm, 尤其优选大于 300nm。空穴传导层以下称为 HTL 层, 以及电子传导层称为 ETL 层。在 ETL 和 HTL 层具有相似传导属性的情况下, 复合区域通常位于接近 ETL 和 HTL 层之间的界面处。在此, 从复合区域(recombination zone)到阴极的距离与 ETL 层的厚度成比例。

在特定的优选电致发光光源中, 空穴传导层的厚度大于 90nm, 优选大于 150nm, 尤其优选大于 200nm。实验表明在固定厚度的 ETL 层情况下, 发光效率(提取到基板的光相对于产生在有机电致发光层中光的数量的百分率)能够通过适当选择 HTL 层厚度而改善 15%。

更优选的是电子传导层和空穴传导层具有折射率 n_E (ETL) 和 n_L (HTL), 其差 $|n_E - n_L| \leq 0.1$ 。实验表明当 ETL 和 HTL 层之间的折射率差尽可能小时, 发光效率显著高。

更优选的是, 在这种情况下, 电子传导层包含 n 型掺杂, 优选金属, 和/或空穴传导层包含 p 型掺杂, 优选有机材料, 以增加导电性。通过在 ETL 和 HTL 层中的掺杂, 使这些层的导电性能够适应大的层厚, 因此基本上可以获得与小的层厚上一样的工作电压。

在电致发光光源的优选实施例中, 有机电致发光层具有小于 1,000nm 的层厚, 优选小于 800nm, 尤其优选小于 600nm。如果整个层厚尽可能小, 那么就能够在有利的调整电属性。

在另一个优选实施例中, 透明基板具有大于 1.6 的折射率, 优选大于 1.8。发光效率由于基板具有更高的折射率而能够显著增加。

在电致发光光源的特定优选实施例中, 透明基板、透明电极和有机电致发光层的折射率之间的差小于 0.1, 并且优选折射率相等。在这种情况下, 可以减少或避免在电致发光光源内的界面处由于反射而产生的光损失。

更优选的是, 在这种情况下, 电致发光光源的反射电极具有大于 90% 的

反射率。当相应的背反射电极的反射率更高时，由基板/空气界面反射回的光在再一次到达该界面之后将从电致发光光源提取出来的可能性是相当大的。

尤其优选的是，在这种情况下，基板在与空气的界面处具有光提取结构。通过这种提取结构，其有可能将注入到基板中的光几乎全部从电致发光光源中提取出来。

本发明的这些和其他方面参考下述实施例是显而易见的并将参考下述实施例进行说明。

在附图中：

图 1 示出依据本发明的电致发光光源，

图 2 示出提取进入基板的光时发光效率与具有折射率 $n=1.7$ 的基板的 ETL 层厚之间的函数关系。

图 3 示出提取进入基板的光时发光效率与具有折射率 $n=1.5$ 的基板的 ETL 层厚之间的函数关系。

图 4 示出提取进入基板的光时发光效率与 ETL 层厚之间的函数关系，其中 HTL 层和 ETL 层分别具有 1.9 和 1.7 的折射率 n 并且基板的 $n=1.7$ 。

图 1 示出所谓底发射电致发光光源，其通常由涂覆在平面透明基板 3 上的层结构组成，该层结构包括布置在透明电极 4 和至少部分反射的电极 9 之间的至少一个有机电致发光层 5。透明基板的折射率可以在 1.4 到 2.0 之间改变，例如 $n=1.45$ 的硼硅酸盐玻璃、 $n=1.49$ 的 PMMA、 $n=1.65$ 的 PET 以及高系数 Schott 镜例如 $n=1.85$ 的 SF57。有机电致发光层 5 通常由多个分层 6 至 8 组成。在有机电致发光层 5 中，可以在通常是阴极的电极 9 和电致发光层 5 之间额外布置具有由低逸出功(work function)的材料构成电子注入层，并且可以在通常是阳极的电极 4 和电致发光层 5 之间额外布置空穴注入层。在底发射(bottom-emitting)光源中，光 10 通过基板 3 到达观察者。

具有提高发光效率的电致发光光源 1 一般具有光提取结构 2 以改善基板 3 面对空气一侧的发光效率。光提取结构 2 可以包含正方棱锥结构、三角棱锥结构、六角棱锥结构、椭圆形圆顶结构和/或圆锥结构。例如，以这种方式构造的层可以通过注入模塑方法制造和层压在基板上。优选将具有高于或等于基板折

射率的折射率的材料用于光提取层 2 上, 以避免在第二光提取层和基板之间的界面上的全反射。优选使用具有与基板一样的折射率的材料, 以保持与空气尽可能小的折射率差从而最小化在与空气界面处反射的光的部分。在其它实施例中, 光提取层 2 还可以设计成透明矩阵材料和光散射微粒的微粒层, 所述光散射微粒例如反射微粒和/或具有与矩阵材料不同的折射率的微粒。

可选地, 而且有可能的是, 通过薄膜、平板印刷和/或切割工艺方法将这样的光提取结构 2 直接涂覆在基板上, 以避免额外的光提取层。

透明电极 4 可以包含例如 p 掺杂的硅、铟掺杂的氧化锡 (ITO) 或锑掺杂的氧化锡 (ATO)。制作透明电极 4 也可以使用具有特定高导电性的有机材料, 例如聚苯乙烯磺酸 (PEDT/PSS, 来自 HC Starck 的 Baytron P) 中的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)。优选电极 4 由具有 1.6 到 2.0 之间的折射率的 ITO 组成。反射电极 9 可以是本身反射, 例如由例如铝、铜、银或金的材料组成, 或其也可以额外地具有反射层结构。如果在光发射方向 10 上观察反射层或层结构布置在电极 9 之下, 电极 9 也可以是透明的。例如, 电极 9 可以被构造并且例如包含由一种或多种导电材料构成的多个平行条。可选地, 电极 9 可以不被构造而设计成平面表面。

例如, 嵌入在有机空穴或电子传输矩阵材料中的发光聚合物 (PLED) 或有机发光小分子可以作为有机材料使用在电致发光层 5 上。在有机电致发光层中具有发光小分子的 OLED 还称作 SMOLED (小分子有机发光二极管)。在层中, 空穴和电子彼此相遇并复合。通过发光材料和矩阵材料的电子耦合, 其取决于材料, 发光材料直接或通过能量传递被激发。激发的发光材料通过发光返回基态。为了改善效率, 典型电致发光光源 1 的有机电致发光层 5 包含空穴传输层 6 (HTL 层)、复合层 7 (EL 层) 和电子传输层 8 (ETL 层), 复合层 7 布置在 HTL 和 ETL 层之间。ETL 层 8 位于复合层 7 和阴极 9 之间, 并且 HTL 层 6 位于复合层 7 和阳极 4 之间。

例如, 掺杂四氟-四氰基-对醌二甲盐 (tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane) (F4-TCNQ) 的 4,4',4''-三-(N-(3-甲基-苯基)-N-苯基苯胺)-三苯胺 (MTDATA) 以及由例如三芳基胺、二芳基胺、三苈胺 (tristilbeneamines) 或者聚乙烯二氧噻吩 (PDOT) 和聚(苯乙烯磺酸) 的混合物构成的空穴传输层, 用作 HTL 层 6 的材料。

例如, 三-(8-羟基-喹啉)-铝(Alq_3)、1,3,5-三-(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)或低电子杂环, 用作为 ETL 层 8 中使用的材料, 该低电子杂环例如 1,3,4-噁二唑(oxadiazoles)或 1,2,4-三唑。

在所谓 SMOLED 层的实施例中, 复合层 7 例如可以包括铍络合物作为嵌入在矩阵材料中的发光材料, 例如 4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺(TCTA)、2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲罗啉(BCP)或 1,3,5-三-(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)或 N,N-联苯-N,N-二-(3-甲基-苯基)-对二氨基联苯(TPD)。本发明不受用于光发射的激发机制的约束。

传统电致发光光源包含具有 30nm 到 65nm 之间的厚度的 HTL 层, 以及具有 40nm 到 80nm 之间的厚度的 ETL 层。算上复合层 7, 传统有机电致发光层 5 具有 100nm 到 150nm 之间的总厚度。由于电荷传输属性和想要的有效光的产生, 以前的有机电致发光层 5 选择的尽可能薄。

然而, 依据本发明的电致发光光源 1 具有发光的有机电致发光层 5, 其厚度为大于 300nm, 优选大于 400nm, 尤其优选大于 500nm。由于与阴极的表面等离子激子(金属中导电电极气体的共激发)的耦合, 有机层中的激发态的非辐射跃迁能够通过增加与电子和空穴复合区域的距离而最小化, 这相应地引起在反射电极上的光损失的减少。在 ETL 和 HTL 层具有相似导电属性的情况下, 复合区域通常位于靠近 ETL 和 HTL 层之间的界面处。在此, 从复合区域到阴极的距离与 ETL 层的厚度成比例。

图 1 中所示的有机电致发光层 5 具有所谓 pin 结构, 由掺杂的空穴传导 HTL 层 6、用于发射光 10 的复合层 7 和掺杂的电子传导 ETL 层 8 构成, 电子和空穴复合区域基本上位于复合层 7。由于这种层结构, 复合区域与阴极保持限定距离, 其基本上相应于 ETL 层的厚度。

图 2 示出在有机电致发光层 5 产生的从透明电极 4 提取到基板 3 的光的百分比, 其对于不同 HTL 层厚度 6, 作为 ETL 层 8 的厚度的函数。在此, 基板 3 具有 1.7 的折射率并且透明电极 4 具有 1.9 的折射率。不同 HTL 层厚度的数据由以下代表: 实线代表 50nm, 点线代表 100nm, 虚线代表 150nm, 点虚线代表 200nm 以及菱形标记线代表 250nm。

如图 2 所示, 对于 50nm/80nm 厚度的传统的 HTL/ETL 层, 获得 65% 的提取到基板的最大光提取, 在此具有相等的 1.75 的折射率, 其对应大约 45% 的

空气中发光效率。提取到基板 3 的光的量在 ETL 层厚为大约 250nm 时达到最大值。取决于 HTL 层厚 6, 由于更大的 ETL 层厚 8, 光提取再次轻微下降或者而保持大约常量。由于大于 90nm 的 HTL 层厚, 可以获得提取到基板 3 的光的百分率的显著增加。对于大于 200nm 的 HTL 层厚度 6, 电致发光层 5 中产生的光的超过 80% 能够通过有优化的 ETL 层厚提取到基板 3。通过具有布置在基板上的优化的光提取结构 2 的光提取层, 能够从电致发光光源 1 中提取大部分注入到基板的光。从电致发光光源提取的光的量还取决于阴极的反射率。在具有 80%-85% 的反射率的传统铝阴极的情况下, 对于光提取到空气中, 电致发光光源可以获得大于 60% 的发光效率。在阴极反射率大于 90% 的情况下, 例如具有高达 95% 反射率的金阴极, 该值能够增加到大于 65%。还优选的是, 在可见光谱范围的提取到基板 3 的光应该仅仅不直接地(*insubstantially*)依赖于波长。

图 3 能看到基板 3 的折射率的影响。类似图 2, 图 3 示出有机电致发光光源 1 的从透明电极 4 提取到基板 3 的光的百分比, 其对于不同 HTL 层厚度 6 作为的 ETL 层 8 的厚度的函数, 在此基板 3 具有 1.5 的折射率。不同 HTL 层厚度的数据由以下代表: 实线代表 50nm, 点线代表 100nm, 虚线代表 150nm, 点虚线代表 200nm 以及菱形标记线代表 250nm。尽管 ETL 层厚度的变化与图 2 相比对发光效率仅有小的影响, 对于具有 150nm 到 200nm 之间的厚度的 HTL 层, 与用于依据现有技术的有机电致发光装置的通常的层厚度相比, 发光效率可以在 ETL 层具有从 100nm 到 120nm 厚度的情况下增加大约 10%, 但是不能获得在具有 1.7 的折射率的基板的情况下大于 80% 的同样高的发光效率。

在图 4 中表现出了 ETL 和 HTL 层的不同折射率的影响, 例如具有 1.7 的折射率的 ETL 层和具有 1.9 的折射率的 HTL 层。如前面附图所示, 图 4 示出有机电致发光光源 1 的从透明电极 4 提取到基板 3 的光的百分比, 其对于不同 HTL 层厚度 6, 作为 ETL 层 8 的厚度的函数。基板的折射率是 1.7。不同 HTL 层厚度的数据由以下代表: 实线代表 50nm, 点线代表 100nm, 虚线代表 150nm, 点虚线代表 200nm 以及菱形标记线代表 250nm。与图 2 中所示类似, 发光效率取决于 ETL 层厚度, 尽管在大约 250nm 的最佳 ETL 层厚度的情况下最多 70% 的光提取到基板, 其比具有相等折射率的 HTL/ETL 层少 10% 以上。在此最佳 HTL 层厚度在 150nm 到 200nm 之间。该最佳 HTL 层厚度随着 ETL 和 HTL 层

的折射率之间的差而改变。

在特定优选的实施例中，其中基板 3、透明电极 4 和有机电致发光层 5 具有几乎相等的折射率，优选具有相等的折射率，有机电致发光层 5 中产生的光的大约 90% 能够被提取到基板。通过基板的相应优化光提取结构 2，其还可以作为具有光提取结构 2 的光提取层涂敷在基板上，有机电致发光光源 1 可以获得 60% 到 68% 之间的发光效率，并且甚至在具有金阴极的情况下位于 65% 到 72% 之间，这表现出相对于现有技术中的显著提高。有机电致发光层通常具有 1.7 到 1.8 之间的折射率，并且透明电极例如由 ITO 构成通常具有 1.8 到 2.0 之间折射率。取决于材料，基板的折射率可以在 1.4 到 3.0 之间改变。在相应的特定优选的实施例中，基板、透明电极和有机电致发光层因此具有 1.8 的折射率。

在另一个实施例中，可以在透明电极 4 和基板 3 之间布置附加层以改善从基板的光提取，例如具有十 μm 量级厚度的高系数聚合物层，其包含小浓度的光散射微粒。

在有机电致发光层 5 的层厚度达到 1,000nm 的情况下，能够通过分别在空穴和电子传导 HTL 和 ETL 层中进行所谓的 n 型和/或 p 型掺杂来改善导电性。因此包括 ETL 和 HTL 层 6 和 8 的最佳层厚度的少于 1,000nm 的层厚度是有利的。有机电致发光层 5 的层厚度优选少于 800nm，尤其优选小于 600nm。然而，这相应有机电致发光层 5 的一个层厚度，其与现有技术相比大 3 倍以上。例如，在具有 2mol% 四氟-四氰基-对醌二甲盐 (tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane) (F_4 -TCNQ) 掺杂的 4,4',4''-三-(3-甲基苯基苯基苯胺)-三苯胺 (m-MTDATA) 的 HTL 层 6 中可以获得高导电性。在 ETL 层 8 中，例如通过在 4,7-联苯-1,10-菲咯啉 (BPhen) 层中掺杂 Li，其中掺杂浓度为 1 个 Li 原子对应 1 个 Bphen 分子，可以获得高导电性的。相应的掺杂的有机层展现出，跨层厚度上压降的上升，即附加层厚度的每 100nm 该压降大约为 0.1V。在有机电致发光层 5 的三层厚度 (600nm 代替 200nm) 和 4V 到 8V 之间的传统工作电压的情况下，所述的层厚度增加对应于 10% 以下的工作电压上升。

通过公知技术能够调整各种掺杂标准，例如同时电子束蒸发，其中通过石英振荡监控器控制相应蒸发速率。上述掺杂标准例如取决于想要的工作电压和想要的光产生率，并且可以按照各自的需要进行调整。

以上参考附图解释的实施例和描述仅作为从电致发光光源改善光提取的例子，并不应该解释为将专利权利要求限定为这些例子。对于本领域技术人员来说，同样覆盖本专利权利要求的保护范围的可选择的实施例也是可能的。独立权利要求的数量并不意味着暗示权利要求的其它联合不能表现本发明的实施例的优点。

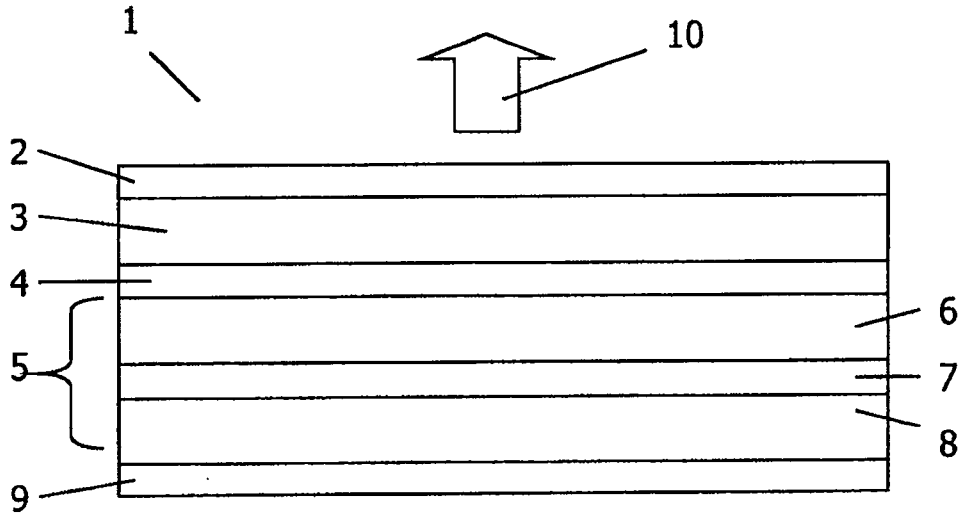


图 1

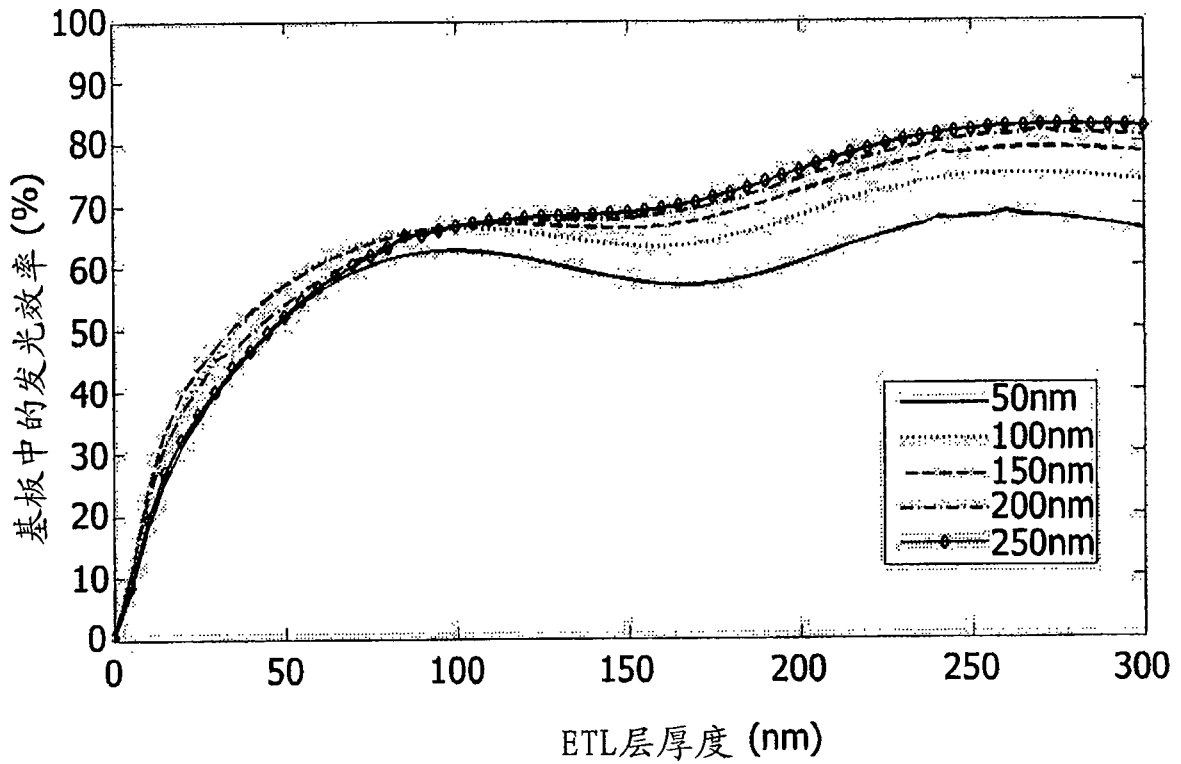


图 2

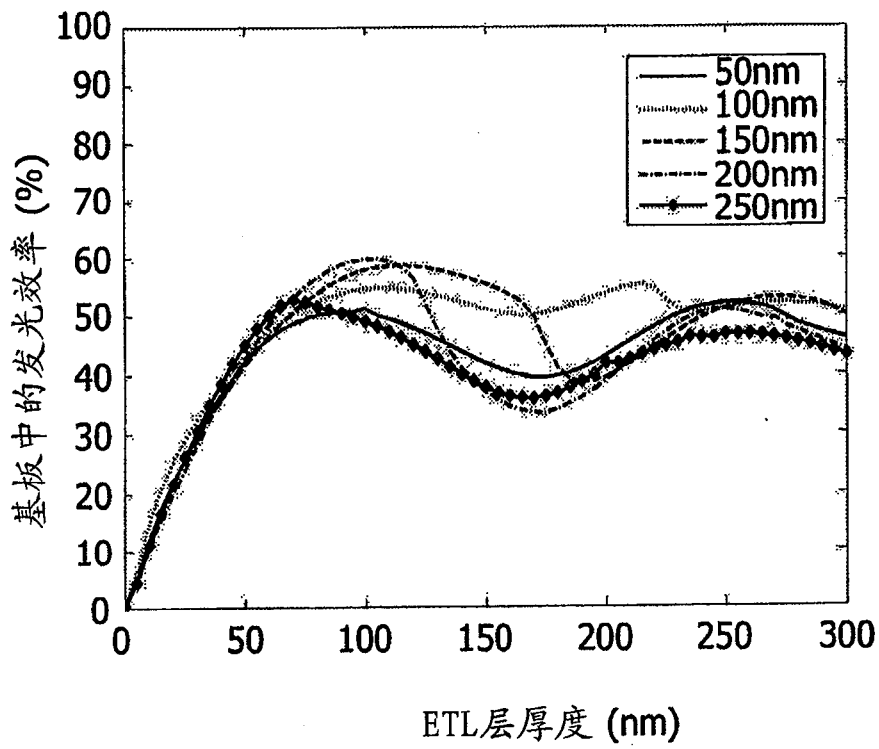


图 3

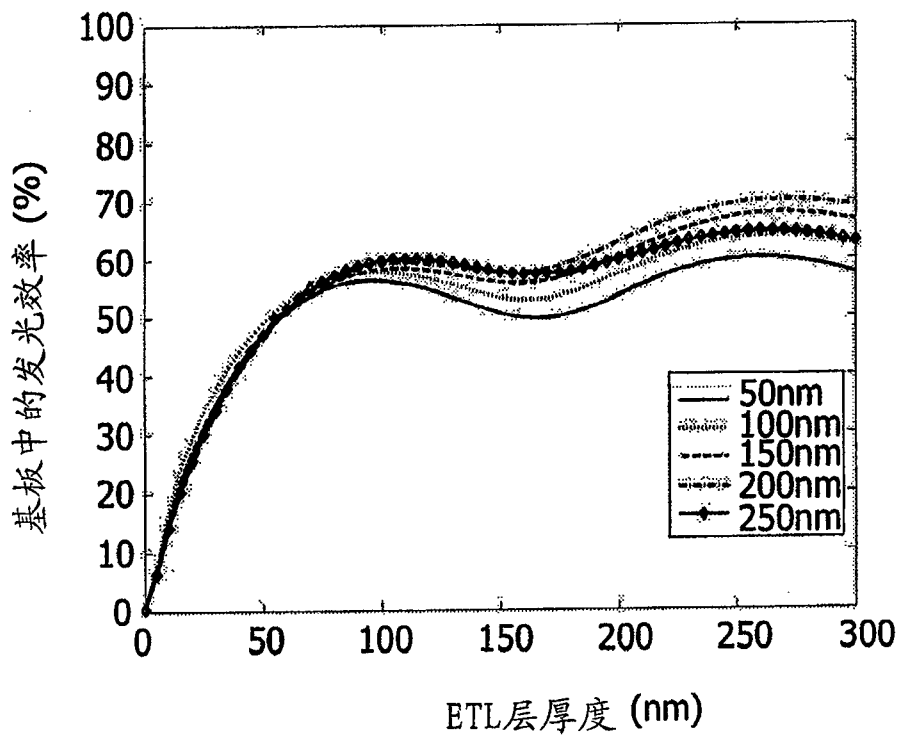


图 4